第 22 講　酸化還元滴定

PART1　酸化還元反応式

目標　・酸化還元反応を理解し，反応式をつくれるようになろう

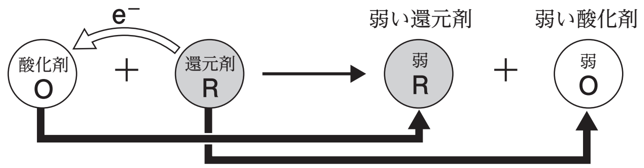
Chapter1　酸化還元反応

要点

酸化還元反応

酸化剤と還元剤の反応（酸化と還元は必ず同時に起こる)。

酸化剤は弱い還元剤へ，還元剤は弱い酸化剤へ変化する。



酸化剤と還元剤が反応し，還元剤から酸化剤に e⁻が移動する反応が酸化還元反応である。

・還元剤…e⁻を放出するため，反応後，e⁻を受け取る性質を少しもつようになる。すなわち，弱い酸化剤に変化する。

・酸化剤…e⁻を受け取るため，反応後，e⁻を放出する性質を少しもつようになる。すなわち，弱い還元剤に変化する。

まとめ

・酸化還元反応が進行すると，（　　　　）剤から（　　　　）剤へ e⁻が移動し，酸化剤は（　　　　　　　　）へ，還元剤は（　　　　　　　　）へ変化する。

Chapter2　酸化還元反応の判断

要点

酸化還元反応の見分け方

その 1　化学反応式の中に単体があるときは酸化還元反応

その 2　知っている酸化剤と還元剤の組み合わせになっているときは酸化還元反応

その 3　左辺と右辺で酸化数の変化があれば酸化還元反応

化学反応式の中には移動する e^- が表記されないため，化学反応式をぱっと見ただけでは酸化還元反応かどうかわからない。
そこで，以下のように判断するとよい。

その1　**化学反応式の中に単体があるときは酸化還元反応**

例えば，左辺に単体があるとき，反応後すなわち右辺では単体ではなくなる。よって，酸化数が0から0以外に変化するため，酸化還元反応が起こっていることになる。

例　$\underline{Cu} + 4HNO_3 \rightarrow \underline{Cu}(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

（Cu：酸化数＝0（単体）　Cu(NO₃)₂ の Cu：酸化数＝＋2（化合物））

また，単体が右辺にあるときも同様である。

その2　**知っている酸化剤と還元剤の組み合わせになっていたら酸化還元反応**

知っている酸化剤と還元剤の組み合わせになっているときは酸化還元反応と判断できる。

例　$2\underline{KMnO_4} + 5\underline{H_2C_2O_4} + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O + K_2SO_4$

（$KMnO_4$：酸化数　$H_2C_2O_4$：還元剤）

その3　**左辺と右辺で酸化数の変化があれば酸化還元反応**

各元素の酸化数を調べ，左辺と右辺で酸化数の変化があれば酸化還元反応と判断できる。しかし，すべての酸化数を調べるのは時間がかかる作業である。
まずは その1 と その2 で判断し，当てはまらない場合は酸や塩基の反応を疑ってみよう。

例　$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$

その1 でも その2 でもない…（弱酸遊離反応）

まとめ

以下の場合は酸化還元反応である

・反応式の中に（　　　　　）がある
・知っている（　　　　　）と（　　　　　）の組み合わせ
・反応前後で（　　　　　）に変化がある

Chapter3　酸化還元反応式のつくり方

要点

酸化還元反応式のつくり方

その 1　酸化剤と還元剤の半反応式の e^- の係数をそろえて両式をたす

その 2　省略されているイオンを追加する

酸化還元反応の化学反応式を**酸化還元反応式**という。

通常は，酸化剤と還元剤を別々に表した反応式（半反応式）を与えられるので，それを利用し，以下のように作る。

例　硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液とシュウ酸水溶液の反応

酸化剤：MnO_4^{-}※ $+ 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$　…(1)

還元剤：$H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$　…(2)

※イオン結晶の化合物はイオンで表記する

その 1　酸化剤と還元剤の半反応式の e^- の係数をそろえて両式をたす

半反応式の e^- の係数はそれぞれ「5」と「2」であるため，最小公倍数の 10 に揃えて 2 式をたす。

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad \leftarrow (1)\times 2$$

$$+)\ 5H_2C_2O_4 \rightarrow 10CO_2 + 10H^+ + 10e^- \quad \leftarrow (2)\times 5$$

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

その 2　省略されているイオンを追加する

半反応式の中では，反応に関与していないイオンが省略されているため，最後にそれらを追加する。

$MnO_4^- \rightarrow KMnO_4$ 由来，$H^+ \rightarrow H_2SO_4$ 由来（硫酸酸性）

左辺で追加したイオンを，同じ数だけ右辺でも追加することを忘れないようにしよう。

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O + K_2SO_4$$

Chapter4　演習問題

問　次の半反応式を使って銅と濃硝酸の酸化還元反応式をつくれ。

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$

$HNO_3 + H^{+} + e^{-} \rightarrow NO_2 + H_2O$

第22講 PART1 確認問題

問 次の各問いに答えよ。

(1) 次の①～④の化学反応式のうち，酸化還元反応に該当するものとして最も適当なものを一つ選べ。

① $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

② $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

③ $2HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$

④ $CH_3COONa + HNO_3 \rightarrow CH_3COOH + NaNO_3$

(2) 次の①～④の化学反応式のうち，酸化還元反応に**該当しないもの**はどれか。最も適当なものを一つ選べ。

① $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$

② $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$

③ $2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$

④ $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$

(3) 硫酸酸性の過酸化水素水とヨウ化カリウム水溶液の酸化還元反応の化学反応式として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。ただし，過酸化水素とヨウ化カリウムの半反応式はそれぞれ以下の通りである。

過酸化水素：$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

ヨウ化カリウム：$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$

① $H_2O_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$

② $H_2O_2 + 4KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2K_2SO_4 + 2I_2 + 2H_2O$

③ $H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$

④ $2H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + I_2 + 4H_2O$

(4)　酸化還元反応に関する記述として**誤っているもの**を, 次の①～④のうちから一つ選べ。

①　酸化剤は反応後，弱い還元剤に変化する。

②　酸化還元反応では還元剤から酸化剤に e^- が移動する。

③　酸化と還元は必ずしも同時に起こるとは限らない。

④　化学反応式の左辺と右辺で酸化数の変化があれば酸化還元反応である。

第 22 講　酸化還元滴定

PART1　酸化還元反応式

問　$Cu + 4HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O + Cu(NO_3)_2$

PART2　酸化還元滴定

問　(1)　滴下した $KMnO_4$ 水溶液の赤紫色が消えずに残る点

(2)　1.11×10^{-2} mol/L

第 22 講　PART1　確認問題　解答

問

(1)　②

解説：
②は化学反応式の中に Cu（単体）があるので，酸化還元反応と判断できる。

(2)　④

解説：
④は弱酸の遊離反応であり，炭酸ナトリウム（弱酸の塩）と硫酸（強酸）が反応して, 炭酸（二酸化炭素＋水）（弱酸）と硫酸ナトリウム（強酸の塩）が生成している。

(3)　③

解説：
過酸化水素 H_2O_2 の半反応式を(A)，ヨウ化カリウム KI の半反応式を(B)とする。それぞれの半反応式から e^-を消去するために，(A)＋(B)をすると，以下のようになる。

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

KI 由来の K^+，H_2SO_4 由来の $SO_4{}^{2-}$（硫酸酸性）を両辺に追加すると，酸化還元反応式は以下のようになる。

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$$

(4)　③

解説：
酸化と還元は必ず同時に起こるので，③が誤り。